

BEST AVAILABLE COPY

(11)Publication number : 2003-113535
(43)Date of publication of application : 18.04.2003

(51)Int.Cl. D01F 6/94
// D01F 6/70

(21)Application number : 2001-309082 (71)Applicant : TOYOBO CO LTD
(22)Date of filing : 04.10.2001 (72)Inventor : TAKASUGI TAKESHI
ISHIMARU FUTOSHI

(54) POLYURETHANE ELASTIC FIBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyurethane elastic fiber which has excellent stability to deterioration in the chlorine water environment and provides excellent cloth quality in the case of use as an interknitted fabric with another material.

SOLUTION: This polyurethane elastic fiber is a polyurethane elastic fiber containing a specific metal compound and the metal compound has 1.25-1.70 refractive index and $\leq 5 \mu\text{m}$ average particle diameter.

第 14106328 號初審引證附件

P654-TW

(10) 日本國特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-113535
(P2003-113535A)

(43) 公開日 平成15年4月18日 (2003.4.18)

(61) Int.Cl.	識別記号	FI	テームト (参考)
D01F 8/84		D01F 8/84	A 4L086
// D01F 8/70		8/70	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2001-309082(P2001-309082)

(22) 出願日 平成19年10月4日 (2001.10.4)

(71) 出願人 000003180

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 高杉 健

滋賀県大津市藤田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 石丸 太

福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社つるが工場内

Fターム (参考) 4L035 BB02 BB11 DD14 GGD4 HH01
JJ07 JJ08 JJ15 KK01 KK05
KK10 MH02 MH09 MH19

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン弾性繊維

(57) 【要約】

【課題】塩素水環境下における劣化に対する安定性に優れ、かつ他素材との交雑生地に用いた場合に良好な生地品位を与えるポリウレタン弾性繊維を提供せんとするものである。

【解決手段】本発明のポリウレタン弾性繊維は、特定の金属化合物を含有するポリウレタン弾性繊維であって、該金属化合物の屈折率が1.25～1.70であり、平均粒径が5μm以下であることを特徴とするものである。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】屈折率が1.25～1.70の金属化合物を含有することを特徴とするポリウレタン弾性繊維。

【請求項2】金属化合物がマグネシウム、亜鉛、カルシウム、アルミニウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属元素を含むことを特徴とする請求項1記載のポリウレタン弾性繊維。

【請求項3】金属化合物の平均粒径が5 μ m以下であることを特徴とする請求項1記載のポリウレタン弾性繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塩素水環境下における劣化に対する安定性に優れ、かつ他素材との交織生地を用いた場合に良好な生地品位を与えるポリウレタン弾性繊維に関する。

【0002】

【従来の技術】4、4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、比較的分子量のポリマージオール及び低分子量の多官能性活性水素化合物から製造されるポリウレタン弾性繊維は、高度のゴム弾性を有し、引張力、回復性等の機械的性質に優れ、さらに熱的挙動についても優れた性質を有している。そのため、ポリアミド、ポリエステル等の各種繊維と交織され、ファンデーション、ソックス、スポーツウェア等の衣料用機能素材として近年ますます広範に使用されるようになってきている。

【0003】しかしながら、このような主としてセグメント化ポリウレタンからなる弾性繊維を使用した製品が塩素系漂白剤を含む洗剤など、塩素水環境下にさらされると、セグメント化ポリウレタンの物理的性質の大幅な低下が起ることが知られている。またポリウレタン弾性繊維を交織した水着は、水泳プール中で活性塩素濃度が0.5～3ppmを含む水に長期間さらされると、繊維の物理的性質の低下が起ることが知られている。

【0004】このようなポリウレタン弾性繊維の塩素に対する耐久性を改善するため、従来から各種の添加剤が提案されている。例えば特許第1316267号には酸化亜鉛が、特許138561号には酸化マグネシウム等の金属化合物が記載されている。これらの添加剤は確かに高い塩素劣化防止効果を発現する。しかしながら、これらの添加剤を添加したポリウレタン弾性繊維は、添加剤とポリウレタンの屈折率(1.43～1.53)が大きく異なるため、白色の艶のないものとなる。このような白色のポリウレタン弾性繊維を、水着等の鮮やかな発色を必要とする交織生地や、濃色に染色する交織生地を用いた場合、ポリウレタン繊維が染まり難いため製品の外観品位を低下させるばかりでなく、製品が伸長されたときに目むき現象を起こし、染色の鮮明性が損なわれるという問題がある。

【0005】

(02) 特開2003-113535(P)

2

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる従来技術の背景に鑑み、優れた耐塩素性を有し、かつ他素材との交織生地に用いた場合に良好な生地品位を与えるポリウレタン弾性繊維を提供せんとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の結果、特定の屈折率及び粒径を有する金属化合物をポリウレタンに添加することにより、上記目的が達成されることを見だし、本発明の完成に至った。

10 【0007】すなわち本発明は、屈折率が1.25～1.70であり、好ましくは平均粒径が5 μ m以下である金属化合物を含有することを特徴とするポリウレタン弾性繊維を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の金属化合物は、屈折率が1.25～1.70であることが必要である。屈折率がこの範囲を超える場合、ポリウレタン繊維の色調は艶のない白色となり、水着等の鮮やかな発色を必要とする交織生地に用いた場合、ポリウレタン繊維が染まり難いため20 に製品の外観品位を低下させ、さらには製品が伸長されたときに目むき現象を起こし、染色の鮮明性が損なわれる。

【0009】本発明の金属化合物はマグネシウム、亜鉛、カルシウム、アルミニウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属元素を含有する。これらの元素を含有し、かつ前記の屈折率を満足する金属化合物としては、例えばハイドロタルサイト類化合物、炭酸マグネシウムなどを挙げることができる。

30 【0010】本発明の金属化合物は平均粒径が5 μ m以下、好ましくは2 μ m以下であることが必要である。平均粒径が5 μ mを超えると耐塩素効果を発現するのに必要な金属化合物粒子の有効表面積が小さくなり、満足な耐塩素効果が得られない。またこのように粗粒が多いと紡糸工程におけるフィルター詰まり、糸切れが頻発し、長期の安定紡糸が不可能となる。

40 【0011】本発明で使用するポリウレタンは、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリカーボネート系など、公知のポリウレタンを挙げることができる。かかるポリウレタンは、ポリイソシアネート、ポリマージオール、所望により低分子多官能性活性水素化合物を反応させて得ることができる。

50 【0012】ポリイソシアネートとしては、例えば4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの1種又はこれらの混合物を用いることができる。好ましくは4,4'-ジフェニ

(03) 特開2003-113535(P)

3

ルメタンジイソシアネートが挙げられる。

【0013】ポリマージオールは、両末端にヒドロキシル基を持つ分子量が600～7000の實質的に線状の重合体として、例えばポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリプロピレンエーテルグリコール、ポリエチレンエーテルグリコール、ポリペンタメチレンエーテルグリコールなどのポリエーテルポリオールや、コポリ（テトラメチレン・ネオペンチレン）エーテルジオール、コポリ（テトラメチレン・2-メチルブチレン）エーテルジオール、コポリ（テトラメチレン・2, 3-ジメチルブチレン）エーテルジオール、コポリ（テトラメチレン・2, 2-ジメチルブチレン）エーテルジオールなどの2種以上の炭素数6以下のアルキレン基を含むコポリエーテルポリオールや、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、イタコン酸、アゼライン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、スベリン酸、ドデカンジカルボン酸、 β -メチルアジピン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸などの二塩基酸の1種又は2種以上の混合物とエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ジメチロールシクロヘキサンなどのグリコールの1種あるいは2種以上の混合物から得られるポリエステルポリオールや、ポリエーテルエステルジオール、ポリラクトンジオール、ポリカーボネートジオールなどの任意のポリオールを用いることができる。

【0014】低分子多官能活性水素化合物としては、イソシアネート基と反応しうる活性水素基を分子中に二つ以上有する化合物（鎖延長剤）を挙げることができる。鎖延長剤として、例えば、エチレンジアミン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノプロパン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどのポリアミンや、エチレングリコール、ブタンジオールなどのポリオール、ポリヒドラジド、ポリセミカルバジド、ポリヒドロキシルアミン、水、ヒドラジン、などの1種又は2種以上の混合物が挙げられる。

【0015】また鎖延長剤と共に末端停止剤として、分子中にイソシアネート基と反応しうる活性水素基をただ1つ有する化合物を併用することもできる。活性水素基を分子中に1つだけ有する化合物として、ジエチルアミン、ジメチルアミン、ジブチルアミン、ジエタノールアミンなどのジアルキルアミンや、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、*i*-プロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*t*-ブチルアミン、エタノールアミンなどのモノアルキルアミンや、*n*-ブタノールなどのモノオール、エチレンジアミンとアセトンの1:1反応物などのジアミンとケトンの脱水縮合物、N, N-ジメチルヒドラジンなどの1種又は2種以上の混合物を挙げることができる。

4

【0016】ポリウレタンは公知の方法で重合することができる。例えば、熔融重合、溶液重合など任意の方法及びそれらの組合せによって重合することができる。また、原料を一括して混合して反応させるワンショット法、あるいは、まずプレポリマーを形成し鎖延長するプレポリマー法など任意の方法をとることができる。

【0017】また、反応速度調整剤として、酢酸、 ρ -トルエンスルホン酸などの有機酸や炭酸ガスなどを、重合反応中の任意の段階で適当な量を添加することもできる。これらの反応調整剤は、プレポリマー反応終了後、鎖延長反応終了までに添加することが好ましい。またこれらの反応速度調整剤は、鎖延長剤や末端停止剤と混合して加えてもよい。

【0018】重合されたポリウレタンは乾式紡糸法、溶液紡糸法、湿式紡糸法など公知の方法により紡糸され、目的とする繊維が製造される。本発明の金属化合物は紡糸前の任意の段階で添加することが可能である。また屈折率が1.25～1.70を超えない任意の安定剤、例えば紫外線吸収剤、酸化防止剤、ガス発生防止剤、光安定剤、着色剤、充填剤等を単独、又は必要に応じて組み合わせて使用することも可能である。

【0019】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例の範囲に限定されるものではない。なお実施例中の部、及び%はそれぞれ重量部、及び重量%を表す。

【0020】（屈折率測定法）液浸法（ベッケ法）により測定した。

【0021】（平均粒径測定法）ハイドロタルサイト類化合物を1重量%の水スラリーとし、粒度分布測定装置（堀場製作所LA-910）により測定した。

【0022】（耐塩素性評価試験法）44デシテックスのポリウレタン繊維を一口編機（小池製作所製）を用いて、コース108/in、ウェール178/inの筒編地を作成し評価用試料とした。この試料を活性塩素濃度3ppm、pH7.5、水温30℃に保たれた水槽に72時間浸漬した。処理後の試料を蒸留水にて洗浄、風乾した後、編地を解編し、引張試験機（オリエンテック製RTM-250）を用いて単糸の強度を測定した。耐塩素性は塩素処理後の強度保持率を算出することにより評価した。

【0023】（交編生地品位評価法）44デシテックスのポリウレタン繊維と55デシテックス、12フィラメントの6ナイロン繊維を編機（カールマイヤー社製、28ゲージ、トリコット機）を用いて生機を編成した。ポリウレタン繊維のドラフトは100%、編み立て条件は、ポリウレタン繊維の編み込み長70cm/480コース、ナイロン繊維の編み込み長160cm/480コース、（機上コース55コース）、編み組織はハーフ編みである。

5

【0024】このようにして得た生織を精練、リラックス、乾燥、ヒートセットした後、染色を行った。染色は、染料Nylasan Blue N-GFLを1% owf、サンドゲンPLKNを1% owf、酢酸0.5 g/l、酢酸ソーダ0.15 g/l、40℃から95℃まで30分で昇温、95℃で30分保持、浴比1:50の条件で実施した。染色後、50℃で10分間湯洗いをし、続いて染料固着処理を行った。固着処理はタンニン酸2% owf、酢酸1 g/lを用い、40℃から80℃まで20分、80℃で20分、浴比1:50の条件にて行った。得られた織み地を延伸脱水し、マングルで脱液後、180℃で1分間ピンテンターにて乾燥、セットした。

【0025】得られた交織生地をコース方向に100%伸長し、目むきの有無、生地品位を肉眼観察した。評価は◎:優れる、○:良好、△:やや劣る、×:劣る、の4段階にて示した。

【0026】(実施例1) 数平均分子量1800のポリテトラメチレンエーテルグリコール175.37部と4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート38.92部をN₂気流下80℃で3時間反応させて、両末端がイソシアネート基のプレポリマーを得た。プレポリマーを40℃まで冷却した後、N,N-ジメチルアセトアミド308.36部を加えて溶解し、さらに10℃まで冷却した。エチレンジアミン3.58部とジエチルアミン0.46部をN,N-ジメチルアセトアミド146.86部に溶解した溶液を、高速攪拌しているプレポリマー溶液に一度に加え混合し反応を完結させた。この溶液に、酸化防止剤として1,3,5-トリス(4-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジルイソシアヌレート)(サイアノックス1790/日本サイアナミド)2.15部、紫外線吸収剤として2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)ベンゾトリアゾール(KEMISORB701/ケミプロ化成株式会社)1.08部、粘着防止剤としてステアリン酸マ

(04) 特開2003-113535(P

6

グネシウム0.69部、及び表1に示す屈折率が1.51、平均粒径が0.52μmであるハイドロタルサイト3.0部を加えて、攪拌混合しポリウレタン溶液を得た。ポリウレタン溶液を脱泡後、孔径0.3mm、孔数4ホール/口金から、230℃に加熱した空気を流した紡糸筒内に押出し、油剤を繊維に対して5重量%付与しつつ500m/minで巻き取り、44デシテックスのポリウレタン弾性繊維を得た。

【0027】(実施例2) 実施例1のハイドロタルサイトの代わりに屈折率が1.69、平均粒径が0.66μmの炭酸マグネシウムを用いる以外は実施例1と同様の操作を行い、ポリウレタン弾性繊維を得た。

【0028】(比較例1) 実施例1のハイドロタルサイトの代わりに屈折率が1.90、平均粒径が0.54μmの酸化亜鉛を用いる以外は実施例1と同様の操作を行い、ポリウレタン弾性繊維を得た。

【0029】(比較例2) 実施例1のハイドロタルサイトの代わりに屈折率が1.74、平均粒径が0.82μmの酸化マグネシウムを用いる以外は実施例1と同様の操作を行い、ポリウレタン弾性繊維を得た。

【0030】(比較例3) 実施例1のハイドロタルサイトを用いない以外は実施例1と同様の操作を行い、ポリウレタン弾性繊維を得た。

【0031】以上のようにして得られたポリウレタン弾性繊維の耐塩素性評価、及び生地品位評価結果を表1に示した。実施例1、及び実施例2で得られたポリウレタン弾性繊維は、長時間の塩素水処理に対して優れた耐久性を有し、かつそれらから得られる交織生地は目むきもなく、品位に優れたものであった。一方、比較例1、及び比較例2で得られたポリウレタン弾性繊維は、長時間の塩素水処理に対して優れた耐久性を示すものの、繊維が白色、かつ染まり難いため目むきが認められ、実施例と比較して生地品位が劣っていた。

【0032】

【表1】

	無機化合物	屈折率	粒径(μm)	耐塩素性(無塩率%)	生地品位
実施例1	H ₂ Al ₂ (OH) ₂ CO ₃ ・4H ₂ O	1.51	0.52	88	◎
実施例2	炭酸マグネシウム	1.69	0.66	78	○-△
比較例1	酸化亜鉛	1.90	0.54	91	×
比較例2	酸化マグネシウム	1.74	0.82	75	×
比較例3	なし			4	○

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、ハイミングプール等において使用される水着用途に好適な、優れた耐塩素脆化

性を有し、かつ他素材との交織生地に用いた場合に良好な生地品位を与えるポリウレタン弾性繊維を提供することを可能とした。

正本

檔 號
發文人員經濟部智慧財產局專利申請案
核駁理由先行通知書機關地址：台北市辛亥路2段185
號3樓聯絡人：張玉台
聯絡電話：(02)23787397
傳 真：(02)23779875104 雙掛號
臺北市中山區南京東路2段125號7樓受文者：旭化成纖維股份有限公司（
代理人：林志剛 先生）發文日期：中華民國95年7月10日
發文文號：(95)智專二(四)05067字第
09520538030號

智財局 發行日	2006年7月10日
當所 受領日	2006年7月12日

速 別：
密等及解密條件或保密期限：
附 件：如文

主旨：第094106328號專利申請案經審查後發現尚有如說明三所述
不明確之處， 台端（貴公司）若有具體反證資料或說明
，請於文到次日起60日內提出申復說明及有關反證資料1式
2份。若屆期未依通知內容辦理者，專利專責機關得依現有
資料續行審查，請 查照。

說明：

- 一、本案如有補充、修正，應依專利法第49條、專利法施行細
則第28條之規定辦理。
- 二、若希望來局當面示範或說明，請於申復說明書內註明「申
請面詢」，並繳交規費新台幣1千元正，本局認為有必要時
，另安排地點、時間舉辦「面詢」。
- 三、本案經審查認為：
(一) 本案「聚胺基甲酸乙酯彈性纖維及其製造方法」，申
請日為2005年3月2日，本案依其申請專利範圍所載，其
請求項共計7項，其中第1、7項為獨立項，其餘為附屬項。
(二) 本案請求項第4-6項為多項附屬項依附多項附屬項，不

符專利法第26條第4項之規定。

(三) 請求項第1項中所請求之彈性纖維平均粒徑範圍為 $0.5-5\mu\text{m}$ ，超出本案實施例之範圍 $1.9-4.5\mu\text{m}$ 太多，使所請求之範圍太大，難由說明書中之發明說明及實施例所完全支持，故不符專利法第26條第3項之規定。

(四) 請求項第1-6項之標的為「一種聚胺基甲酸乙酯彈性纖維」，其中請求項第1項之特徵包含平均粒徑為 $0.5-5\mu\text{m}$ ，折射率 $1.4-1.6$ 之無機化合物微粒，在纖維軸方向之每長度 $120\mu\text{m}$ 的纖維表面至少具有一最大寬度 $0.5-5\mu\text{m}$ 大小之凸部。經查2003年4月18日公開之日本專利第JP2003-113535號專利案中（引證1），為一種聚胺酯彈性纖維，同樣含有無機微粒粒徑達 $5\mu\text{m}$ 以下，折射率 $1.25-1.7$ 之聚胺酯彈性纖維者。所以請求項第1項係以習知之含有無機微粒之聚胺酯彈性纖維技術特徵所進行之微細凸部之改良性發明者，為其所屬技術領域中具有通常知識者依申請前之先前技術所能輕易完成者，所以請求項第1項不具進步性，故不符專利法第22條第4項之規定。

(五) 請求項第7項之標的為「一種聚胺基甲酸乙酯彈性纖維之製造方法」，其中請求項第7項之步驟包含將平均粒徑為 $0.5-5\mu\text{m}$ ，折射率 $1.4-1.6$ 之無機化合物微粒分散在極性溶劑中，將含有聚胺基甲酸乙酯 $0.05-10$ 重量%之紡織原液進行乾式紡紗。經查引證1中，為一種聚胺酯彈性纖維，該引證案之說明書中同樣揭示該種含有無機微粒粒徑達 $5\mu\text{m}$ 以下，折射率 $1.25-1.7$ 之聚胺酯彈性纖維之製法者。所以請求項第7項係為習知之含有無機微粒之聚胺酯彈性纖維之製法，為其所屬技術領域中具有通常知識者依申請前之先前技術所能輕易完成者，所以請求項第7項不具進步性，故不符專利法第22條第4項之規定。

(六) 綜上所述，本案不符專利法第26條第3項、第26條第4項及第22條第4項之規定。

(七) 檢附引證資料：JP2003-113535。

四、如有補充、修正說明書或圖式、圖說或圖面者，應具備補充、修正申請書一式2份，並檢送補充、修正部分劃線之說明書、圖說修正頁一式2份及補充、修正後無劃線之說明書或圖式替換頁一式3份或全份圖說一式3份；如補充、修正後致原說明書或圖式頁數不連續者，應檢附補充、修正後之全份說明書或圖式一式3份或僅補充、修正圖面者，應檢附補充修正後全份圖面一式3份至局。

經濟部智慧財產局



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.